

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年1月19日 (19.01.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/006346 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 23/08, C08K 5/14, 5/17, F16F 15/02 // (C08L 23/08, 23:16)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/011247
- (22) 国際出願日: 2005年6月20日 (20.06.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-207319 2004年7月14日 (14.07.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): NOK 株式会社 (NOK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058585 東京都港区芝大門一丁目12-15 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 廣瀬 史朗 (HI-ROSE, Shiro) [JP/JP]; 〒2510042 神奈川県藤沢市辻堂 新町四丁目3-1 NOK株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 吉田 俊夫, 外 (YOSHIDA, Toshio et al.); 〒1500022 東京都渋谷区恵比寿南一丁目21-11 ヒルサイド恵比寿202 吉田特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書・説明書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ETHYLENE/ALKYL ACRYLATE COPOLYMER RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称: エチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物

(57) Abstract: An ethylene/alkyl acrylate copolymer rubber composition which comprises 100 parts by weight of an ethylene/alkyl acrylate copolymer containing amine-vulcanizable groups, 0-60 parts by weight of EPDM, 5-40 parts by weight of a plasticizer, 0.5-4 parts by weight of an organic peroxide crosslinking agent, and 0.5-4 parts by weight of an amine crosslinking agent. It preferably further contains 0.1-0.5 parts by weight of a sulfur compound. An oil-extended EPDM may be used in place of the EPDM or of the EPDM and the plasticizer. When the composition contains 5-50 parts by weight of EPDM in combination with 1-30 parts of an α -olefin oligomer, improvements in processability (releasability of molded products from the molds and prevention of bleeding) are attained.

(57) 要約: アミン加硫性基を有するエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム100重量部、EPDM 0~60重量部、可塑剤5~40重量部、有機過酸化化合物架橋剤0.5~4重量部、アミン系架橋剤0.5~4重量部および好ましくはイオウ化合物0.1~0.5重量部よりなるエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。EPDMに代えてあるいはEPDMと可塑剤とに代えて、油展EPDMを用いることもできる。さらに、EPDM5~50重量部と共に、 α -オレフィンオリゴマー1~30重量部を併用すると、加工性(製品本体の金型への非粘着性やブリード発生の防止)といった点での改善が図られる。

WO 2006/006346 A1

明 細 書

エチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、エチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物に関する。更に詳しくは、等速ジョイント(CVJ)用ブーツ等の成形材料として好適に使用し得るエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物に関する。

背景技術

- [0002] 従来のCVJ用ブーツに使用されているゴム材料には、主にクロロブレンゴムが使用されているが、近年の自動車の高出力化に伴うエンジンルームおよび周辺部の温度上昇により、従来のゴム材料では熱的に対応できなくなりつつあるのが現状である。
- [0003] 代替材料としては、耐熱性良好なポリマーの一つとしてエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム(以下、AEMという)材が挙げられる。ここで製品の用途により様々な硬度と低温性が要求されるため、例えば低硬度化と低温性の改善に際しては、可塑剤の添加やカーボンブラック量の減量等の手法がとられる。
- [0004] しかしAEMの場合、可塑剤の添加は、パーオキサイド架橋時に架橋密度の低下によるエア入りや物性の低下をもたらし、カーボンブラック量の減量は、ゴム強度等の物性を低下させるばかりではなく、加硫成形時におけるエア入りの原因ともなる。このエア入りの対策としては、有機過酸化物の増量が挙げられるが、硬度の上昇、伸びの低下や有機過酸化物自身から発生するガスによるエア入りが発生し、いずれの方法でも実用性に欠けるようになる。
- [0005] これらを解決するために、AEMに所定のエチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体(以下、EPDMという)または油展のEPDMをブレンドしてパーオキサイド架橋を行うことにより、低硬度化を図ることが提案されているが、これはパラフィン系の可塑剤との組合せに対しては有効であるものの、AEMと相溶性のよいエステル系などの他の可塑剤を、非油展EPDMと組み合わせた場合は、エア入り等の不具合が発生するため、可塑剤が制限されるという選択性があった。

特許文献1:特開2000-143894号公報

- [0006] なお、EPDMの添加は、低温特性の改善効果もあるが、上記特許文献1においては有機過酸化物のみで架橋を行うものであり、アミン加硫とした場合は、エア入りの原因となるため、加硫系にも制限的な選択性があった。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明の目的は、エア入りなどの不具合を発生させることなく、AEM材より得られる加硫成形品の低硬度化および低温特性の改良を図り、等速ジョイント用ブーツをはじめとした成形材料として好適に使用されるAEMゴム組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0008] かかる本発明の目的は、アミン加硫性基を有するエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム100重量部、EPDM 0～60重量部、可塑剤5～40重量部、有機過酸化物架橋剤0.5～4重量部、アミン系架橋剤0.5～4重量部および好ましくはイオウ化合物0.1～0.5重量部よりなるエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物によって達成される。EPDMに代えてあるいはEPDMと可塑剤とに代えて、油展EPDMを用いることもできる。また、EPDM 5～50重量部と共に、 α -オレフィンオリゴマー 1～30重量部を併用すると、加工性の点でのさらなる改善が図られる。

発明の効果

- [0009] アミン加硫性基を有するAEMに、パーオキサイド系架橋剤およびアミン系加硫剤を併用することにより得られた加硫成形物は、可塑剤の多量配合を行ってもエア入りなど加工性に悪影響を与えないので、可塑剤の多量配合により低硬度化が可能であると共に、低温特性の改良も期待できる。また、EPDMを配合することにより、低温特性のさらなる改良が期待できるといったすぐれた効果を奏する。さらに、加硫系としてイオウ化合物を併用した場合には、耐久性の向上を達成することができる。EPDMと共に α -オレフィンオリゴマーを併用した場合には、加工性(製品本体の金型への非粘着性やブリード発生の防止)の点でのさらなる改善が図られる。かかる特性を有する加硫成形物は、等速ジョイント用ブーツ、ダストカバー、防振ゴムなどとして有効に用いられる。

発明を実施するための最良の形態

- [0010] アミン加硫性を有する3元系のAEMとしては、エチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム中にエポキシ基または水酸基含有単量体等を共重合させたものが用いられる。これは、例えば市販品(デュポン社製品Vamacシリーズの一部のもの等)をそのまま用いることができる。エポキシ基含有ビニル単量体としては、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジルビニルエーテル、脂環式エポキシ基含有(メタ)アクリレート等が用いられる。また、水酸基含有ビニル単量体としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等が用いられる。これらのビニル単量体は、架橋点形成用単量体として一般に約0.1~10重量%程度共重合反応に用いられる。ここで2元系のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴムを用いると、アミン加硫ができないので本発明で用いるのに適当ではない。ここで、(メタ)アクリレートはアクリレートまたはメタクリレートを意味する。
- [0011] この3元系のAEM 100重量部当りには、EPDMが0~60重量部以下、好ましくは5~50重量部の割合で添加されて用いられる。このEPDMの添加により低温特性(低温衝撃脆化試験)が良化するようになる。EPDMの添加量が5重量部以下の場合には、可塑剤を添加した場合の加工性が大きく改良されるものの、低温特性の改良効果が少なく、5重量部以上添加した場合には、さらに低温性の改良効果を示すようになる。ただし、60重量部迄は使用可能であるが、これ以上の割合で用いられた場合には、加硫速度の低下による生産性悪化をもたらすのであまり好ましくない。また、特に油環境に曝される等速ジョイント用ブーツへの使用においては、50重量部以上の割合での使用は、この組成物から成形されたブーツに耐油性の低下がみられるようになるので、5~40重量部の割合で添加して使用されることが好ましい。EPDMとしては、そのムーニー粘度等は特に限定されず、また油展EPDMを用いることもできる。
- [0012] 油展EPDMとしては、EPDMに対しての油展量が約50~120重量%、好ましくは約70~120重量%のEPDMが用いられる。油展剤には、石油系炭化水素(パラフィン系、ナフテン系またはアロマ系等)およびその水添物、各種石油樹脂等が用いられる。油展EPDMの添加割合は、EPDMの油展量によっても異なり、例えば油展量100重量%の

油展EPDMにあつては、共重合ゴム100重量部当り約10～60重量部、好ましくは約20～50重量部である。これ以上の添加割合では、エア入りなどの発泡を生じ易くなる。

[0013] 可塑剤としては、パラフィン系、ナフテン系またはアロマ系などの石油系炭化水素、それらの水添物、やし油などの植物油、エステル系のものなどが挙げられ、好ましくはエステル系のものが用いられる。可塑剤は、3元系AEM 100重量部に対して5～40重量部、好ましくは10～25重量部の割合で用いられる。可塑剤がこれ以上の割合で用いられると、エア入りなどの発泡を生じ易くなる。なお、油展EPDMが用いられた場合には、油展成分が可塑剤としても作用する。

[0014] 加硫系としては、パーオキシド系架橋剤およびアミン系加硫剤が併用される。具体的には、3元系AEM 100重量部当り有機過氧化物架橋剤0.5～4重量部、好ましくは0.5～2重量部およびアミン系加硫剤0.5～4重量部、好ましくは0.5～2重量部が添加されて用いられる。ここで、アミン系加硫剤のみのが用いられた場合には、発泡が生じやすく、また型粘着が大きくなる。一方パーオキシド系架橋剤のみを用いた場合には、3元系AEM単独ポリマーでは発泡が生じやすく、可塑剤添加3元系AEM/E PDMブレンドポリマーでは発泡はかなり抑制されるものの、加硫系の併用に比べて強度が小さくなり好ましくない。他方、加硫剤がこれ以上の割合で用いられると、やはり発泡が生じるので好ましくない。

[0015] パーオキシド系架橋剤としての有機過氧化物としては、例えばジ第3ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、1,1-ジ(第3ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等が挙げられ、好ましくは2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン、1,1-ジ(第3ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンが用いられる。

[0016] また、アミン系加硫剤としては、例えばヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、ヘキサメチレンジアミン-シンナムアルデヒド付加物、ヘキサメチレンジアミンベンゾエート、ジアミノ変性シロキサン等の脂肪族ポリアミン化合物、4,4'-メチレンビスシクロヘキシルアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、4,4'-メチレンビスシクロヘキシルアミン-シンナムアルデヒド付加物等の脂環状ポリアミ

ン化合物あるいは4,4'-メチレンジアニリン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、p-フェニレンジアミン、p,p'-エチレンジアニリン、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニン、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェノール、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等の芳香族ポリアミン化合物が用いられる。

[0017] 架橋剤として有機過酸化物が用いられた場合には、多官能性不飽和化合物よりなる共架橋剤が併用されることが好ましい。多官能性不飽和化合物としては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリアリルトリメリテート等が挙げられ、これらの多官能性不飽和化合物よりなる共架橋剤は3元系AEM100重量部当たり約0.1~10重量部、好ましくは約0.5~5重量部の割合で用いられる。使用割合がこれより少ないと、十分な加硫速度および加硫物性が得られなくなり、一方これより多い割合で用いられると、伸びの値が著しく低下するようになる。

[0018] 以上の加硫剤に加えて、好ましくはイオウ系化合物加硫剤が3元系AEM 100重量部当たり0.1~0.5重量部、好ましくは0.1~0.3重量部の割合で用いられる。イオウ系化合物としては、イオウまたはイオウ供与性化合物である沈降イオウ、モルホリン系促進剤、チウラム系促進剤、チアゾール系促進剤等が用いられる。パーオキサイド系架橋剤およびアミン系加硫剤に加えてイオウ系化合物がさらに併用されると、耐久性、より具体的には亀裂成長性の向上を図ることができる。ただし、イオウ系化合物がこれ以上の割合で用いられると、圧縮永久歪の悪化が著しくなり好ましくない。

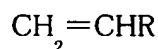
[0019] 以上の各成分を必須成分として含有する共重合ゴム組成物は、エア入りなどの不具合を発生させることなく、AEM材より得られる加硫成形品の低硬度化および低温特性の改善を図るという所期の目的は達成させるものの、加工性の点での改善、より具

体的には製品本体の金型への非粘着性やブリード発生の防止といった点での改善がさらに求められた。

[0020] このような加工性の点での改善は、共重合ゴム組成物中にさらに α -オレフィンオリゴマーを配合することによって達成される。 α -オレフィンオリゴマーは、エチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム100重量部当り約1~30重量部、好ましくは約2~15重量部の割合で用いられる。使用割合がこれよりも少ないと、加工性、特に金型離型性の点での改善が達成されず、一方これ以上の割合で使用されると、ロール混練性が悪化するようになる。

[0021] ただし、 α -オレフィンオリゴマー配合の場合には、EPDMを併用しないとブリードし易いという問題がみられるので、EPDMがエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム100重量部当り約5~50重量部の割合で併用される。

[0022] α -オレフィンオリゴマーとしては、一般式



R: 炭素数3~12のアルキル基

で表わされる α -オレフィンの重合体であって、数平均分子量Mnが300~1400、好ましくは400~1000のものが少くとも1種用いられる。重合体側鎖のアルキル基としては、炭素数3~12、好ましくは6~10、さらに好ましくは8のものが用いられる。炭素数が8のものが特に好ましいのは、粘度指数(粘度の温度依存性の指標)が高く、流動点が低いからであり、つまり低温特性が良好であるからである。また、耐熱性、揮発性に関しては、Mnの影響が大きい。そのため、同一のMnのものであれば、側鎖の炭素数の多いものの方が、耐熱性と低温特性とのバランスが良いといえる。これ以下のMnのものを用いると、架橋時や熱老化時に揮発し、物性の大きな低下を招くようになり、一方これ以上のMnのものを用いると、低温特性の改善効果があまりみられなくなる。

[0023] 共重合ゴム組成物中には、必要に応じて補強剤としてのカーボンブラックまたはホワイトカーボン(シリカ)等の白色系充填剤、液状ポリブタジエン等の加工助剤、老化防止剤等が配合されて用いられる。

[0024] 組成物の調製は、公知の混練手段であるロール、ニーダ等を用いて行われ、その加硫成形は、約160~190℃で約5~15分間程度プレス架橋することによって行わ

れ、必要に応じて約150～230℃で約1～15時間のオープン加硫(二次加硫)も行われる。

実施例

[0025] 次に、実施例について本発明を説明する。

[0026] 実施例1

3元系AEM(デュポン社製品Vamac HVG)	100重量部
HAFカーボンブラック(昭和キャボット製品Shoblack N330L)	45 "
ステアリン酸	2 "
4,4'-(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン (大内新興化学製品Antioxidant CD)	2 "
エーテル型リン酸エステル系加工助剤(東邦化学製品RL210)	1 "
ゴム用エーテルエステル系可塑剤(旭電化製品RS735)	25 "
液状ポリブタジエン(日本曹達製品Nisso B3000)	4 "
トリアリルイソシアヌレート(日本化成製品製品タイク)	2 "
1,3-ビス(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン (日本油脂製品ペロキシモンF40: 純度40%)	6 " (実重量2.4 ")
ヘキサメチレンジアミンカーパーメート (ユニマテック製品Cheminox AC-6)	2 "
ジフェニルグアニジン(大内新興化学製品Accelerator D)	4 "

以上の各成分をニーダを用いて混練した後、180℃、8分間程度プレス架橋および200℃、1時間のオープン加硫(二次架橋)を行い、得られた加硫物について下記材料特性の測定が行われた。

ODR: JIS K-6300準拠、東洋精機製品ロータスレオメーターRIR3使用

発泡状態: 230mm×230mmで厚さ2mmシートをテストピースとして成形し、シート表面に発泡がないものを○、発泡が1～5個のものを発泡少として△、発泡が5個以上でかつ発泡がシート全面にないものを×、発泡が5個以上でかつ発泡がシートが全面にあるものを××と判定した

また、圧縮玉の評価では、JIS K6262に準拠したφ29.0×12.5mmの大径試験片をテストピースとして加硫成形後、半分に切断したテストピースを4個用意し、4個のテ

ストピース中で、断面に1個でも発泡のみられたテストピースの個数をカウントした

さらに、金型へのテストピースのバリ部分の粘着性なしを○、若干ありを△、ありを×と評価した

常態値: JIS K-6253、6251 準拠して、硬さ(Hs)、100%モジュラス(M100)、引張強さ(Tb)および伸び(Eb)の値を測定

[0027] 比較例1

実施例1において、ヘキサメチレンジアミンカーバメートおよびジフェニルグアニジンがいずれも用いられなかった。

[0028] 比較例2

実施例1において、トリアリルイソシアヌレートおよび1,3-ビス(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンがいずれも用いられなかった。

[0029] 比較例3

実施例1において、3元系AEMの代わりに、2元系AEM(デュポン社製品 Vamac DP)が同量用いられた。

[0030] 比較例4

比較例3において、ヘキサメチレンジアミンカーバメートおよびジフェニルグアニジンがいずれも用いられなかった。

[0031] 比較例5

比較例3において、トリアリルイソシアヌレートおよび1,3-ビス(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンがいずれも用いられなかった。

[0032] 以上の実施例1および比較例1~4で得られた結果は、次の表1に示される。なお、比較例5については、加硫ができなかった。

表 1

測定・評価項目	実1	比1	比2	比3	比4
ODR(測定温度180℃)					
MH(N・m)	0.85	0.42	0.55	0.20	0.38
ML(N・m)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
T10(分)	1.01	1.19	0.97	1.16	1.28
T50(分)	2.28	2.71	2.55	2.94	2.98
T90(分)	5.64	6.00	10.75	6.88	6.70
発泡状態					
2mmTP発泡状態	○	○	○	×	×
圧縮玉発泡状態	0	4	0	4	4
バリの型粘着	○	△	△	×	×
常態値					
Hs(デュロA)	61	57	56	55	55
M100(MPa)	3.7	2.0	2.2	1.3	1.7
Tb(MPa)	16.1	9.8	16.9	5.7	5.7
Eb(%)	225	315	370	300	220

[0033] 以上の結果より、次のようなことがいえる。

- (1) パーオキサイド架橋系のみの場合には、発泡がみられる(比較例1)。
- (2) 2元AEMを用いた場合にも、発泡がみられる(比較例3)

[0034] 実施例2

実施例1において、ゴム用エーテルエステル系可塑剤が用いられず、また油展タイプのEPDM(出光DSM製品Keltan 509×100;ポリマー分100重量部に対して油展分が100重量部)50重量部がさらに用いられた。

[0035] 比較例6

実施例2において、ヘキサメチレンジアミンカーバメートおよびジフェニルグアニジンがいずれも用いられなかった。

[0036] 比較例7

実施例2において、トリアリルイソシアヌレートおよび1,3-ビス(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンがいずれも用いられなかった。

[0037] 比較例8

実施例2において、3元系AEMの代わりに、2元系AEM(Vamac DP)が同量用いられた。

[0038] 実施例3

実施例1において、EPDM(三井化学製品Mitui 4070)25重量部がさらに用いられた。

[0039] 比較例9

実施例3において、ヘキサメチレンジアミンカーバーメートおよびジフェニルグアニジンがいずれも用いられなかった。

[0040] 比較例10

実施例3において、トリアリルイソシアヌレートおよび1,3-ビス(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンがいずれも用いられなかった。

[0041] 比較例11

実施例3において、3元系AEMの代わりに、2元系AEM(Vamac DP)が同量用いられた。

[0042] 以上の実施例2～3および比較例6～11で得られた結果は、次の表2に示される。

表 2

測定・評価項目	実2	比6	比7	比8	実3	比9	比10	比11
ODR(測定温度180℃)								
MH(N・m)	0.85	0.58	0.28	0.36	0.76	0.40	0.46	0.26
ML(N・m)	0.07	0.07	0.08	0.06	0.03	0.04	0.03	0.03
T10(分)	0.86	1.04	0.74	0.94	0.96	1.11	0.88	0.97
T50(分)	2.28	3.18	1.76	3.15	2.20	2.70	2.41	2.88
T90(分)	7.26	7.69	6.63	7.79	4.93	5.74	9.80	6.86
発泡状態								
2mmTP発泡状態	○	○	××	○	○	○	×	○
圧縮玉発泡状態	0	0	4	4	0	0	4	4
バリの型粘着	○	○	×	△	○	○	×	△
常態値								
Hs(デュロA)	55	50	(測	50	60	55	55	55
M100(MPa)	2.9	1.4	定	1.2	3.0	1.7	1.8	1.5
Tb(MPa)	12.5	9.9	不	13.6	14.1	9.5	10.2	6.5
Eb(%)	240	435	可	575	255	375	320	385

[0043] 以上の結果より、次のようなことがいえる。

(3) 3元系AEMに(油展)EPDMを添加したブレンドゴムにおいては、アミン加硫系のみではエアの発生がみられ(比較例7および10)、パーオキサイド架橋系のみでは顕著なエア入りはみられなかったものの、強度の面で劣っている(比較例6および9)。

(4) 2元AEMを用いた場合には、比較例3と同様に発泡がみられる(比較例8および11)

[0044] 実施例4

実施例1において、EPDM(Mitui 4070)50重量部がさらに用いられた。

[0045] 比較例12

実施例1において、EPDM(Mitui 4070)75重量部がさらに用いられた。

[0046] 比較例13

実施例1において、EPDM(Mitui 4070)100重量部がさらに用いられた。

[0047] 実施例5

実施例3において、ゴム用エーテルエステル系可塑剤(RS735)が用いられなかった。

[0048] 実施例6

実施例3において、ゴム用エーテルエステル系可塑剤(RS735)量が10重量部に変更されて用いられた。

[0049] 実施例7

実施例3において、ゴム用エーテルエステル系可塑剤(RS735)量が40重量部に変更されて用いられた。

[0050] 以上の実施例4～7および比較例12～13で得られた結果は、次の表3に示される。

表 3

測定・評価項目	実4	比12	比13	実5	実6	実7
ODR(測定温度180℃)						
MH(N・m)	0.72	0.65	0.44	1.06	0.81	0.53
ML(N・m)	0.05	0.03	0.02	0.06	0.05	0.02
T10(分)	1.11	1.20	1.31	0.91	0.88	1.17
T50(分)	2.72	3.09	3.58	2.27	2.15	3.10
T90(分)	7.51	9.21	11.1	5.78	5.66	10.14
発泡状態						
2mmTP発泡状態	○	○	○	○	○	○
圧縮玉発泡状態	○	○	○	○	○	○
パリの型粘着	○	○	○	○	○	△
常態値						
Hs(デュロA)	63	63	60	72	66	50
M100(MPa)	3.8	2.9	2.9	6.1	4.5	1.8
Tb(MPa)	12.1	13.2	11.5	20.7	16.6	9.8
Eb(%)	200	270	275	235	250	320

[0051] また、EPDMの添加量と低温衝撃脆化温度の関係を検討した。低温衝撃脆化試験は、JIS K-6261に準拠して行い、得られた結果は次の表4に示される。

表 4

	<u>実1</u>	<u>実3</u>	<u>実4</u>	<u>比12</u>	<u>比13</u>
EPDM添加量 (重量部)	0	25	50	75	100
低温衝撃脆化温度(℃)	-30	-46	-50	-53	-56

[0052] 以上の結果より、次のようなことがいえる。

(5) EPDMの添加量が増加するに従って、低温衝撃脆化温度が低下し、また添加量が50重量部を超えると加硫速度が極端に遅くなる(比較例12～13)。

(6) 可塑剤量が40重量部では、バリの型粘着がみられるようになる(実施例7)。

[0053] 実施例8

実施例3において、ヘキサメチレンジアミンカーバーメート(Cheminox AC-6)量が0.5重量部に変更されて用いられた。

[0054] 実施例9

実施例3において、ヘキサメチレンジアミンカーバーメート(Cheminox AC-6)量が4重量部に変更されて用いられた。

[0055] 実施例10

実施例3において、1,3-ビス(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン(ペロキシモンF40)量が1.3重量部(実重量0.5重量部)に変更されて用いられた。

[0056] 実施例11

実施例3において、1,3-ビス(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン(ペロキシモンF40)量が10重量部(実重量4.0重量部)に変更されて用いられた。

[0057] 比較例14

実施例3において、1,3-ビス(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン(ペロキシモンF40)量が15重量部(実重量6.0重量部)に変更されて用いられた。

[0058] 以上の実施例8～11および比較例14で得られた結果は、次の表5に示される。

表 5

測定・評価項目	実 8	実 9	実10	実11	比14
ODR(測定温度180℃)					
MH(N・m)	0.59	0.51	0.56	0.62	0.64
ML(N・m)	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02
T10(分)	1.45	1.32	1.21	1.17	0.92
T50(分)	3.82	2.97	2.77	2.49	1.86
T90(分)	10.87	10.0	7.76	6.41	4.49
発泡状態					
2mmTP発泡状態	○	○	○	○	△
圧縮玉発泡状態	0	0	0	2	4
バリの型粘着	○	○	○	○	○
常態値					
Hs(デュロA)	64	68	64	66	68
M100(MPa)	3.5	4.6	3.5	4.9	6.7
Tb(MPa)	12.3	13.4	12.5	12.4	11.6
Eb(%)	200	80	220	180	135

[0059] 以上の結果より、次のようなことがいえる。

(7) アミン系加硫剤、パーオキサイド系架橋剤とも4重量部以上の添加した場合には
エア入りが発生するようになる(実施例9および11、比較例14)

[0060] 実施例12

3元系AEM(Vamac HVG)	100重量部
EPDM(Mitui 4070)	20 "
HAFカーボンブラック (Shoblack N330L)	50 "
ステアリン酸	2 "
4,4'-(α , α -ジメチルベンジル) ジフェニルアミン (Antioxidant CD)	2 "
エーテル型リン酸エステル系加工助剤 (RL210)	1 "
ゴム用エーテルエステル系可塑剤 (Adekasizer RS735)	15 "
液状ポリブタジエン (Nisso B3000)	4 "
トリアリルイソシアヌレート (タイク)	2 "
1,3-ビス(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン (ペロキシモンF40)	6 " (実重量2.4 ")
ヘキサメチレンジアミンカーバーメート (Cheminox AC-6)	2 "
ジフェニルグアニジン (Accelerator D)	4 "
沈降イオウ(軽井沢精練製品)	0.1 "

[0061] 実施例13

実施例12において、沈降イオウ量が0.25重量部に変更されて用いられた。

[0062] 実施例14

実施例12において、沈降イオウ量が0.5重量部に変更されて用いられた。

[0063] 実施例15

実施例12において、沈降イオウの代わりに、モルホリン系促進剤(大内新興化学製品Vulnoc R)0.25重量部が用いられた。

[0064] 実施例16

実施例12において、沈降イオウの代わりに、チウラム系促進剤(大内新興化学製品TRA)0.35重量部が用いられた。

[0065] 実施例17

実施例12において、沈降イオウが用いられなかった。

[0066] 比較例15

実施例12において、沈降イオウ、ヘキサメチレンジアミンカーバーメートおよびジフェニルグアニジンがいずれも用いられなかった。

[0067] 比較例16

実施例12において、沈降イオウ、トリアリルイソシアヌレートおよび1,3-ビス(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンがいずれも用いられず、HAFカーボンブラック量が65重量部に、可塑剤量が35重量部にそれぞれ変更されて用いられた。

[0068] 以上の実施例12～17および比較例15～16で得られた結果は、次の表6に示される

。

空気加熱老化試験(150℃、70時間):

硬さ変化(ΔH_s)は、老化前の硬度－老化後の硬度を示している

引張強さ変化率(ΔT_b)および伸び変化率(ΔE_b)のカッコ内の数値は、加熱老化試験後の測定値を示している

圧縮永久歪: JIS K-6262準拠(150℃、70時間)

耐久性: JIS K-6260に準拠し、2mmの切り込みを入れたテストピースを3000回屈曲したときの亀裂長さを測定

表6

測定・評価項目	実 12	実 13	実 14	実 15	実 16	実 17	比 15	比 16
ODR(測定温度180℃)								
MH(N・m)	0.59	0.54	0.52	0.70	0.66	0.67	0.76	0.67
T10(分)	1.02	0.85	0.76	1.18	1.14	0.88	0.85	0.86
T50(分)	3.07	2.20	1.87	2.98	2.96	2.36	2.01	2.33
T90(分)	8.69	7.89	6.92	6.07	6.35	7.70	4.61	9.74
常態値								
Hs(デュロA)	62	58	57	60	59	64	65	67
M100(MPa)	3.6	2.1	1.8	2.7	2.2	2.0	4.4	4.2
Tb(MPa)	14.5	13.3	12.8	12.1	12.3	12.5	14.5	17.2
Eb(%)	300	345	395	265	300	320	225	320
比重	1.132	1.127	1.133	1.119	1.118	1.103	1.133	1.204
空気加熱老化試験								
ΔHs(points)	+5/+12	+4/+35	+4/+63	+3/+25	+4/+25	+4/+33	+3/+6	+2/+6
ΔTb(%)	+ 5	+ 8	+10	+ 7	+11	+11	+ 8	+ 9
	(15.2)	(14.4)	(14.0)				(15.6)	(18.7)
ΔEb(%)	- 8	- 1	- 1	- 8	+ 1	± 0	- 2	- 6
	(275)	(340)	(390)				(220)	(300)
圧縮永久歪(%)	29	37	50	32	30	30	21	32
発泡状態								
2mmTP発泡状態	○	○	○	○	○	○	○	○
圧縮玉発泡状態	0	0	0	0	0	0	0	0
バリの型粘着	○	○	○	○	○	○	○	○
耐久性								
3000回亀裂成長性(mm)	13.8	7.2	5.4	10.1	8.2	破損	破損	18.2
						(1000回)	(200回)	

[0069] 以上の結果より、次のようなことがいえる。

(8) イオウを0.1重量部配合することにより、亀裂成長性に改善効果が確認され(実施例12、実施例17)、さらに添加量を増やすことにより耐久性にも改善がみられた(実施例13)。ただし、0.5重量部配合した場合には、亀裂成長性がさらに改善されるものの、AEM材の特徴である耐圧縮永久歪特性が悪化し、目標値である45%以下を超

えてしまうようになる(実施例14)。このような耐久性の改善効果は、イオウを含有しているチウラム系促進剤や、モルホリン系加硫剤でも期待できる(実施例15～16)。

(9) パーオキサイドのみの架橋系では、亀裂成長性が特に悪く(比較例15)、またアミンのみの加硫系では、パーオキサイド架橋系に比べて改善傾向が見られるが、目標値である15mm以下を満足することができない(比較例16)。

[0070] 実施例18

3元系AEM(Vamac HVG)	100重量部
HAFカーボンブラック(Shoblack N330L)	65 "
ステアリン酸	2 "
4,4'-(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン (Antioxidant CD)	2 "
エーテル型リン酸エステル系加工助剤(RL210)	1 "
ゴム用エーテルエステル系可塑剤(RS735)	25 "
1,3-ビス(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン (ペロキシモンF40:純度40%)	6 " (実重量2.4 ")
ヘキサメチレンジアミンカーパーメート (Cheminox AC-6)	1.5 "
ジフェニルグアニジン(Accelerator D)	4 "

以上の各成分をニーダを用いて混練した後、180℃、8分間程度プレス架橋および200℃、1時間のオープン加硫(二次架橋)を行い、得られた加硫物について下記材料特性の測定が行われた。

常態物性: JIS K6253、6251に準拠して、硬さ(Hs)、引張強さ(Tb)および伸び(Eb)を測定

耐溶剤性: 150℃のASTM No.1油またはIRM903(標準試験油)中に70時間浸漬後の体積変化率を測定

加工性: テストピース本体部の金型粘着性なしを○、ありを×と評価し、またブレード発生なしを○、ありを×と評価

[0071] 実施例19

実施例18において、 α -オレフィンオリゴマー(BP社製品デュラシン170; Mn690、側

鎖オクチル基)2重量部がさらに用いられた。

[0072] 実施例20

実施例18において、EPDM(Mitsui 4070)5重量部および α -オレフィンオリゴマー(デュラシン170)5重量部がさらに用いられた。

[0073] 実施例21

実施例18において、EPDM(Mitsui 4070)10重量部および α -オレフィンオリゴマー(デュラシン170)5重量部がさらに用いられた。

[0074] 実施例22

実施例18において、EPDM(Mitsui 4070)20重量部および α -オレフィンオリゴマー(デュラシン170)5重量部がさらに用いられた。

[0075] 実施例23

実施例18において、EPDM(Mitsui 4070)50重量部および α -オレフィンオリゴマー(デュラシン170)5重量部がさらに用いられた。

[0076] 実施例24

実施例19において、EPDM(Mitsui 4070)5重量部がさらに用いられた。

[0077] 実施例25

実施例20において、 α -オレフィンオリゴマー(デュラシン170)が用いられなかった。

[0078] 以上の実施例18～25で得られた結果は、次の表7に示される。

表 7

測定・評価項目	実施例							
	18	19	20	21	22	23	24	25
常態値								
Hs(デュロA)	62	60	61	61	62	63	61	62
Tb(MPa)	12.8	12.6	12.2	10.7	10.3	10.0	12.4	12.5
Eb(%)	280	295	285	240	230	200	285	270
耐溶剤性								
ASTM No. 1油	-10	-12	-2	+3	+8	+25	-3	-4
IRM903	+40	+40	+45	+55	+65	+130	+44	+45
加工性								
金型粘着性の有無	×	○	○	○	○	○	○	×
ブリード発生の有無	○	×	○	○	○	○	○	○

[0079] 以上の結果から、次のようなことがいえる。

(10) α -オレフィンオリゴマーを配合しないと、金型離型性が悪く、テストピース本体部の金型粘着性がみられるが(実施例18、25)、 α -オレフィンオリゴマーの配合により、その点での改善がみられる。ただし、 α -オレフィンオリゴマー配合の場合には、EPDMを併用しないと、ブリードし易いという問題がみられる(実施例19)。

(11) α -オレフィンオリゴマーを併用されるEPDMの配合量が多くなると、試験油に対する耐溶剤性が低下するようになり、AEM材の特徴である耐油性が損われるようになる(実施例23)。このため、ジョイント用ブーツ用途では問題となるが、耐溶剤性が必要とはされないダストカバー用途では問題はない。

請求の範囲

- [1] アミン加硫性基を有するエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム100重量部、EPDM 0～60重量部、可塑剤5～40重量部、有機過酸化物架橋剤0.5～4重量部およびアミン系加硫剤0.5～4重量部よりなるエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。
- [2] EPDMとして油展EPDMが用いられた請求項1記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。
- [3] EPDMおよび可塑剤の代りに油展EPDMが用いられた請求項2記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。
- [4] EPDMに対し重量比で50～120%の油展剤が添加された油展EPDMが用いられた請求項2または3記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。
- [5] EPDMが5～50重量部の割合で添加して用いられた請求項1記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。
- [6] EPDMが5～40重量部の割合で添加して用いられた請求項1記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。
- [7] さらにイオウ系化合物加硫剤0.1～0.5重量部が添加されて用いられた請求項1記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。
- [8] EPDM 5～50重量部と共に、さらに α -オレフィンオリゴマーが1～30重量部が添加して用いられた請求項1記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。
- [9] α -オレフィンオリゴマーが、一般式
- $$\text{CH}_2=\text{CHR}$$
- (ここで、Rは炭素数3～12のアルキル基である)で表わされる α -オレフィンの重合体であって、数平均分子量Mnが300～1400のオリゴマーである請求項8記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。
- [10] 等速ジョイント用ブーツの成形材料として用いられる請求項6記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。
- [11] ダストカバーまたは防振ゴムの成形材料として用いられる請求項1または5記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。

- [12] 請求項10記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物を架橋して得られた等速ジョイント用ブーツ。
- [13] 請求項11記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物を架橋して得られたダストカバーまたは防振ゴム。

補正書の請求の範囲

[2005年9月19日 (19. 09. 05) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲
9は取り下げられた；出願当初の請求の範囲1,8は補正された
；他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

- [1] (補正後)エポキシ基または水酸基含有単量体を共重合させたエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム100重量部、EPDM 5～60重量部、可塑剤5～40重量部、有機過酸化物架橋剤0.5～4重量部およびアミン系加硫剤0.5～4重量部よりなるエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。
- [2] EPDMとして油展EPDMが用いられた請求項1記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。
- [3] EPDMおよび可塑剤の代りに油展EPDMが用いられた請求項2記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。
- [4] EPDMに対し重量比で50～120%の油展剤が添加された油展EPDMが用いられた請求項2または3記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。
- [5] EPDMが5～50重量部の割合で添加して用いられた請求項1記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。
- [6] EPDMが5～40重量部の割合で添加して用いられた請求項1記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。
- [7] さらにイオウ系化合物加硫剤0.1～0.5重量部が添加されて用いられた請求項1記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。
- [8] (補正後)EPDM 5～50重量部と共に、さらに一般式
- $$\text{CH}_2=\text{CHR}$$
- (ここで、Rは炭素数3～12のアルキル基である)で表わされる α -オレフィンの重合体であって、数平均分子量Mnが300～1400の α -オレフィンオリゴマー1～30重量部が添加して用いられた請求項1記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。
- [9] (削除)
- [10] 等速ジョイント用ブーツの成形材料として用いられる請求項6記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。
- [11] ダストカバーまたは防振ゴムの成形材料として用いられる請求項1または5記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物。

- [12] 請求項10記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物を架橋して得られた等速ジョイント用ブーツ。
- [13] 請求項11記載のエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム組成物を架橋して得られたダストカバーまたは防振ゴム。

条約第19条(1)に基づく説明書

請求の範囲第1項を減縮し、EPDM 量の下限値を段落〔0011〕の記載に基づき0重量部から5重量部へと訂正した。

引用された文献1および2には、EPDMに関する記載がなく、一方、EPDM添加に関する記載がみられる文献3に記載されているエチレン-アルキルアクリレート共重合ゴムは、2元系であり、本願明細書中の比較例に示される通り、アミン加硫系では発泡を伴い、本願発明で用いるのには適当ではないので、これを文献1と組み合わせて本願発明の進歩性が否定されることはあり得ない。

請求の範囲第1項で新たに規定されたEPDM量を3元系エチレン-アルキルアクリレート共重合ゴムに添加することにより、本願発明では低硬度化および低温特性の改良効果がみられる。

また、請求の範囲第1項の「アミン加硫性基」を「エポキシ基または水酸基含有単量体を共重合させたアミン加硫性基」に、請求の範囲第8項の「 α -オレフィンオリゴマー」として請求の範囲第9項の内容を記載して、不明瞭な各記載を明確にしました。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L23/08, C08K5/14, 5/17, F16F15/02// (C08L23/08, 23:16)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L23/08, C08K5/14, 5/17, F16F15/02// (C08L23/08, 23:16)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 63-112617 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 17 May, 1988 (17.05.88), Full descriptions (Family: none)	1-13
Y	JP 11-166078 A (Bando Chemical Industries, Ltd.), 22 June, 1999 (22.06.99), Full descriptions (Family: none)	1-13
Y	JP 2000-143894 A (NOK Megurasutikku Kabushiki Kaisha), 26 May, 2000 (26.05.00), Full descriptions (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 July, 2005 (19.07.05)Date of mailing of the international search report
02 August, 2005 (02.08.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011247

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 61-171750 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 02 August, 1986 (02.08.86), Full descriptions (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L23/08, C08K5/14, 5/17, F16F15/02 // (C08L23/08, 23:16)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L23/08, C08K5/14, 5/17, F16F15/02 // (C08L23/08, 23:16)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 63-112617 A(住友化学工業株式会社)1988.05.17, 全明細書 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 11-166078 A(バンドー化学株式会社)1999.06.22, 全明細書 (ファミリーなし)	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.07.2005

国際調査報告の発送日

02.08.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9362

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-143894 A(エヌ・オー・ケー・メグラスティック株式会社)2000.05.26, 全明細書 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 61-171750 A(住友化学工業株式会社)1986.08.02, 全明細書 (ファミリーなし)	1-13

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)